80Ni20Cr 溶射皮膜の熱応力と溶射残留応力の制御*

石田 毅^{*1}, 瀬戸口 克哉^{*2}, 平木 邦弘^{*3}Thermal Stress and Residual Stress Control
of Thermally Sprayed 80Ni20Cr Coating

Tsuyoshi ISHIDA, Katsuya SETOYUCHI and Kunihiro HIRAKI

An experimental and analytical studies of thermal stress of thermally sprayed coating of 80Ni20Cr/SUS304 cylindrical member were performed to investigate a control method of residual stress of coating after thermal spraying. Temperature measurement during processes of thermal spraying, heating-up and cold thermal shock were made. Using these measured results, thermal stress analysis were carried out by FEM and a proposed simplified method. Thermal stress of coating obtained by FEM was compared with one by the simplified method and good agreement was obtained between them. Moreover, residual stress of coating after thermal spraying was measured by X-ray diffraction method and compared with estimated results. As a result, good agreement was obtained. Based on the simplified method, a control method of residual stress of coating after thermal spraying was proposed. According to this control method, compressive residual stress can be expected by controlling temperature of substrate properly in spite of relation of magnitude of thermal expansion coefficient of coating and that of substrate.

Key Words: Thermal Stress, Thermal Shock, Residual Stress, Simplified Thermal Stress Analysis, Residual Stress Control, 80Ni20Cr Coating

1. 結 言

溶射材料はブラスト処理された基材表面に高温高速で衝突付着した後, 比較的低温の基材によって急冷を受け凝固する。このような履歴を持つ溶射皮膜は加熱とその後の急冷による熱衝撃を受け, 割れやはく離などの損傷を起こす恐れがあり, この損傷は皮膜に発生する熱応力と密接に関係している。溶射皮膜の応力発生機構としては, 基材と皮膜の温度変化の違いおよび熱膨張係数の違いによるものと考えられ⁽¹⁾, さらに溶射後, 熱処理後, 熱衝撃後の残留応力なども同じ発生機構によるものと考えられるので, 熱応力と残留応力を統一的に取扱うことができる。

本論文では, オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の表面上に 80Ni20Cr 合金を溶射した円柱部材を用いて, 溶射から熱衝撃にわたって溶射部材が受ける温度履歴を実験によって求め, その結果を用いて, FEM による熱応力解析を行うとともに, ケーススタディを容易にするために, 溶射皮膜熱応力の簡易推定

法の検討を行った。解析結果は残留応力について X 線回折法による実測値との比較を行って応力解析法の妥当性を検討した。さらに, 熱応力簡易推定法の適用性に関連して皮膜厚さを変えた場合の熱応力を FEM によって求め, 簡易推定結果との比較検討を行った。最後に, 熱応力簡易推定法に基づく溶射残留応力制御法について検討した。

2. 溶射部材の温度履歴

本論文での検討対象は SUS304 基材の円周表面上に 80Ni20Cr 合金を大気中でプラズマ溶射した基材の長さ 60 mm, 直径 20 mm, 皮膜厚さ 0.3 mm の円柱形モデルである。溶射条件は, 溶射距離 130 mm, アルゴン 44 l/min, 水素 13 l/min, 電圧 66 V, 電流 550 A である。溶射過程の温度測定は円柱形試験片を用いて行うことが困難であるため, 円柱形試験片の長さ, 外周表面積および体積の等しい平板形モデルを用いて行った。測定位置は試験片中央部の基材表面から 0.5 mm 上の空中, 基材表面, 基材表面から内部へ 1, 2.5, 5 mm である。一方, 熱衝撃過程の温度計測は円柱形試験片を電気炉で 1 000°C, 5 分間保持した後に水中に投入して行い, 温度測定位置は試験片中央部の皮膜表面, 基材表面から内部へ 2, 5, 10 mm である。なお,

* 原稿受付 1996 年 12 月 26 日。

*¹ 正員, 長崎総合科学大学 (☎ 851-0193 長崎市網場町 536)。*² 正員, 長崎大学工学部 (☎ 852-8521 長崎市文教町 1 14)。*³ 長崎県工業技術センター (☎ 856 0026 大村市池田 2 1303 8)。

用いた熱電対はいずれの場合も直径 0.3 mm のものである。

溶射過程における温度測定結果を図 1 に示す。基材に衝突寸前の飛翔粒子は熱電対に瞬時に固着し、そのときの温度が極大値を示し、その平均値は約 $T_c \approx 500^\circ\text{C}$ である。微小(粉末粒径 10~45 μm)な溶融粒子は熱電対に付着後急冷されるが、この測定温度は溶融粒子が付着固体化の後に力を受け持ち始める温度に近いものと考え、応力はこの温度から基材温度 T_s まで降下し、さらに基材温度とともに室温まで冷却される間について求めている。なお、応力解析には図中の実線で示す温度を用いた。

次に、熱衝撃過程における温度測定結果を図 2 に示す。皮膜温度は急激に下がるが、基材温度は遅れて低下している。

3. 熱応力解析

3.1 FEM による解析 解析はその対称性を考えて供試溶射部材の 4 分の 1 について行った。要素分割と境界条件を図 3 に示す。使用した要素は一次線形要素で、節点数は 300、要素数は 264 である。

溶射後冷却過程の応力は、皮膜が力を受け持ち始める皮膜表面温度を、基材へ衝突する直前の飛翔粒子の

測定温度から 500°C と推定し、このときの応力を零として、この温度から冷却時間が 10 秒、最大応力となる 43 秒および室温になったときについて解析した。一方、熱衝撃過程の応力については、急冷開始後 1 秒、最大応力となる 2 秒、8 秒および室温になったときについて解析した。縦弾性係数と熱膨張係数は文献値^{(2)~(6)}を用い、その適用範囲を越える温度域において、熱膨張係数については外挿値を、縦弾性係数については 1000°C を室温の百分の 1 とした外挿値を用いた。これらを図 4 に示す。ポアソン比は 1 定(0.3)とした。

溶射後の冷却過程における中央断面内の応力分布と当該温度分布を図 5 に示す。皮膜応力は皮膜が高温で付着してから室温に冷却されるまで引張りであり、また、皮膜表面のほうが大きくなっている。次に、熱衝撃過程における断面内応力分布と当該温度分布を図 6 に示す。この場合も皮膜応力は表面のほうが大きい。冷却終了後に残留する応力は圧縮となっている。皮膜温度と皮膜応力の関係、残留応力の測定値との比較については、3.2 節の簡易法による結果との比較の中で述べる。

3.2 簡易法による解析 ここで用いた熱応力の

Fig. 1 Temperature hysteresis at thermal spraying of 80Ni20Cr/SUS304 member

Fig. 2 Temperature hysteresis at cold thermal shock ($1000^\circ\text{C} \rightarrow \text{W. Q.}$) of 80Ni20Cr/SUS304 member

Fig. 3 Finite element model

Fig. 4 Young's modulus E and thermal expansion coefficient α vs temperature

簡易推定法は以下の考えによるものである。皮膜および基材には半径方向に温度分布を有するため、その温度分布をそれぞれの面積平均温度に等しい一様分布成分と温度分布から平均温度を差し引いた温度こう配成分に分けて考える。まず、一様分布成分による熱応力(σ')は軸対称で一般化平面ひずみ状態において皮膜と基材の間の半径方向および軸方向の熱変形差により生じる。そこで、半径方向熱変形差による応力は焼きばめ応力として求め、軸方向熱変形差による応力ははり理論によって求めた。一方、温度こう配成分による熱応力(σ'')は、皮膜単独で、この温度こう配による熱応力として求めた。最終的な熱応力はこれら両者の熱応力の和として求めた。基材寸法に比べて皮膜厚さが非常に薄い場合の皮膜表面応力 σ_c は、軸方向応力 σ_z と円周方向応力 σ_θ がともに等しくなり式(1)で近似さ

れる。

$$\begin{aligned}\sigma_c &\approx \sigma_z = \sigma_\theta = \sigma' + \sigma'' \\ &= \frac{E_c}{1-\nu_c}(\alpha_s \Delta T_s - \alpha_c \Delta T_c) \\ &\quad - \frac{E_c}{2(1-\nu_c)} \alpha_c \delta \Delta T_c \dots\dots\dots (1)\end{aligned}$$

ただし、

σ : 応力 MPa

E : 縦弾性係数 MPa

ν : ポアソン比

α : 熱膨張係数 $^{\circ}\text{C}^{-1}$

ΔT : 温度変化 $^{\circ}\text{C}$

α, E : T_m における値

$\Delta T = T_m - T_{m0}$

T_m : 溶射または加熱、冷却過程の温度 $^{\circ}\text{C}$

$T_{m0} = \begin{cases} \text{溶射冷却過程: 溶着後、力を受け持ち始め} \\ \text{る時の温度} \\ \text{急冷却過程: 急冷却開始時の温度} \end{cases}$

$\delta \Delta T_c$: 皮膜の外表面温度変化と内面温度変化の差

添字

c : 皮膜

s : 基材

簡易法による熱応力解析結果と FEM による結果との比較、さらに残留応力の計測結果との比較について以下に述べる。まず溶射後冷却過程における皮膜外表面温度に対する皮膜応力を図 7 に示す。実線が式(1)の簡易法による値、点線が FEM による皮膜表面の値である。FEM による皮膜表面応力は直線外挿値である。皮膜応力は、溶着皮膜が力を受け始める皮膜温度 500 $^{\circ}\text{C}$ から発生し、つづいて基材の温度まで降温する一次冷却⁽⁷⁾の間は増加し、皮膜温度が基材温度と同じになったとき最大応力(FEM: 206 MPa, 簡易法: $\sigma_c = \sigma' + \sigma'' = 138 + 74 = 212 \text{ MPa}$)を示す。皮膜と基材

Fig. 5 Distribution in radial direction of temperature and thermal stress during cooling process after thermal spraying

Fig. 6 Distribution in radial direction of temperature and thermal stress after cold thermal shock

Fig. 7 Comparison of coating stress by FEM with that by simplified method during cooling process after thermal spraying

がほぼ同時に室温まで降温する二次冷却⁽⁷⁾の間には熱膨張係数の大きい基材の収縮によって応力は減少するが、二次冷却の間の温度変化が皮膜と基材の熱ひずみ差を解消するほど大きくないので、室温で引張応力(FEM: 145 MPa, 簡易法: $\sigma_c = \sigma' + \sigma'' = 80 + 70 = 150$ MPa)が残留する。溶射冷却過程では、皮膜内外面の温度変化の差による応力 σ'' と、皮膜と基材の平均温度差による応力 σ' の割合が比較的大きい。以上のように、簡易法による結果はFEMによる結果と良く対応している。

次に、熱衝撃過程における同様な比較結果を図8に示す。1000°Cに加熱した部材を20°Cの水中に投入約2秒後に皮膜に最大応力(FEM: 376 MPa, 簡易法: $\sigma_c = \sigma' + \sigma'' = 342 + 70 = 412$ MPa)が発生する。これは、皮膜が急冷されたのに対し基材はまだ高温(平均約856°C)のままのためである。急冷初期では皮膜と基材との温度差(平均温度差: $T_s - T_c = 856 - 395 = 461^\circ\text{C}$)が、皮膜内外温度変化差 $[-520 - (-690) = 170^\circ\text{C}]$ よりはるかに大きいため、一様温度成分による応力成分 σ' が σ_c の大半を占めることになる。つづいて温度が降下すると、皮膜と基材の温度差が小さくなり応力も減少する。さらに温度が降下すると皮膜応力は圧縮へ変わり、部材全体が室温になると皮膜には圧縮応力(FEM: -207 MPa, 簡易法: $\sigma_c = \sigma' + \sigma'' = -217 + 0 = -217$ MPa)が残留する。急冷後の室温の場合、高温で一様に加熱された部材が冷却後の室温でも一様温度となるため $\sigma_c = \sigma', \sigma'' = 0$ となり、FEMとの対応も良い。

以上のとおり、溶射から急冷却過程および残留応力の一連の皮膜応力は簡易法によって推測することができる。その一連の応力挙動を図9にまとめて示す。皮膜応力は溶射冷却過程の皮膜が基材との間に力を受け

持ち始めてから生じ、皮膜温度が基材温度に等しくなったとき最大となる。つづいて皮膜と基材がほぼ同じ温度で降温するとき応力は漸減するが、この間の温度降下が皮膜と基材の熱ひずみの差を解消するには至らず、室温では皮膜に引張応力が残留する。1000°Cに加熱すると、クリープないし高温塑性のため皮膜残留応力は解放され、熱応力もほとんど生じないものと考えられる。1000°Cからの急冷では皮膜が急収縮し大きな引張応力が発生する。皮膜の温度がさらに降下し、部材全体が室温になると熱膨張係数の小さい皮膜には圧縮応力が残留することになる。図中には、表1の条件で行ったX線回折法による残留応力の測定値を併記している。測定値のほうが若干小さいが、解析結果と比較的良好に対応しているといえる。なお、NiCr系プラズマ溶射皮膜のX線回折による応力測定については、すでに詳細な検討が行われている⁽⁸⁾ので、ここでは省略する。

3.3 皮膜厚さの影響 簡易法では皮膜厚さの影響が含まれていないので、その影響を最大熱応力発生時についてFEMで調べた。検討した皮膜厚さは通常良く用いられる0.3, 0.6, 1.0 mm, 基材は半径10 mmの円柱である。皮膜厚さの影響のみを検討するために、皮膜および基材の平均温度を用いた。以上の条件で解析した結果を図10に示すが、皮膜厚さの影響は微小であり、簡易法の適用も十分可能であると考えられる。

Table 1 Conditions of X-ray stress measurement

Method	Parallel-beam, $\sin^2\Psi$
Irradiated area A	$10 \times 3 \text{ mm}^2$
Material	80Ni20Cr sprayed coatings
Diffraction plane	$\text{CrK}\beta$, fcc{311}
Bragg's angle 2θ	153.44°
X-ray stress coef.	-234.0 MPa/deg

Fig. 8 Comparison of coating stress by FEM with that by simplified method during cold thermal shock

Fig. 9 Change of coating stress during from thermal spraying to cold thermal shock

4. 皮膜の溶射残留応力制御法

溶射後の皮膜残留応力は引張りの場合が多く⁽⁷⁾, 引張残留応力のある状態で急冷などの熱衝撃を受けると引張応力と重畳し皮膜割れなどの損傷を誘引するとされ, その軽減が大きな課題とされているが⁽⁹⁾, この溶射残留応力の定量的評価法の検討はほとんど行われていない。以下では, その検討を3・2節で述べた簡易法を用いて行う。

皮膜外面の溶射残留応力 σ_{rs} は, 式(1)において皮膜が力を持ち始めるときの皮膜外面温度を T_o , 内面温度を T_i , 冷却後の室温を T_{RT} とおくと, $\Delta T_c = T_{RT} - (T_i + T_o)/2$, $\delta \Delta T_c = (T_{RT} - T_o) - (T_{RT} - T_i) = T_i - T_o$ となり式(2)が得られ, 式(2)の ΔT_c は皮膜外面の温度変化 $\Delta T_{co} = T_{RT} - T_o$ となる。基材の温度変化 ΔT_s は面積平均温度変化である。したがって, 溶射後の皮膜外面残留応力 σ_{rs} は, 皮膜が力を持ち始める温度から降温後の室温までの皮膜外面温度変化 ΔT_{co} と基材の面積平均温度変化 ΔT_s とした式(2)から推定することができる。

$$\sigma_{rs} = \frac{E_c}{1 - \nu_c} (a_s \Delta T_s - a_c \Delta T_{co}) \quad (2)$$

いま, C_{rs} を式(3)のように定義すると, $C_{rs} \leq 1$ に対して $\sigma_{rs} \leq 0$ となり, 皮膜と基材の組合せに相応し

て, 溶射時の基材温度を変えることにより溶射残留応力を制御することが可能になる。

$$C_{rs} = \frac{a_c}{a_s} \cdot \frac{\Delta T_{co}}{\Delta T_s} \quad (3)$$

式(3)をもとに, 皮膜の溶射残留応力の正負判別条件を図示すると図11となり, 皮膜が圧縮残留応力となるのは図のハッチング部で示される。80Ni20Cr/SUS304 溶射部材の場合, $a_c/a_s = 13/17$, $\Delta T_{co} = RT - 500 = -480^\circ\text{C}$, とすると皮膜が圧縮残留応力 $\sigma_{rs} \leq 0$ となる基材の温度は, $\Delta T_s \leq (a_c/a_s) \times \Delta T_{co} = -367^\circ\text{C}$, $T_s = -(\Delta T_s - RT) \geq 387^\circ\text{C}$ となる。そこで, 溶射条件を一定(目標温度 $T_c \approx 500^\circ\text{C}$)のもとで基材温度をガスバーナで七段階に変えたときの溶射残留応力を式(2)で推定し, X線回折法による皮膜残留応力の測定を行った。その比較結果を表2に示す。表中の T_o は皮膜外面温度, T_s は基材平均温度であり, 測定値は同じ試験片を2回測定した結果である。測定値は推定値に対して小さめの値となる。これは, 顕微鏡による皮膜表面および断面観察では皮膜の割れや剥離などの応力緩和要因が認められなかったが, 溶射皮膜の表面

Table 2 Comparison of estimated residual coating stress with measured one

No	T_o °C	T_s °C	Estimated σ_{rs} , MPa	Measured σ_{rs} , MPa	Measured / Esti.	C_{rs}
①	508	184	222	156 ± 47	0.70 ± .21	2.33
②	500	246	153	118 ± 10	0.77 ± .07	1.66
③	569	446	4	8 ± 12	4.00 ± 3.0	1.01
④	454	375	-16	1 ± 29	0.06 ± 1.8	0.96
⑤	518	438	-29	-29 ± 8	1.00 ± .28	0.93
⑥	528	490	-74	-60 ± 14	0.81 ± .19	0.85
⑦	477	454	-78	-61 ± 19	0.78 ± .24	0.82

Fig. 10 Influence of thickness of coating on thermal stress

Fig. 11 Map of residual stress of coating after thermal spraying

Fig. 12 C_{rs} vs α_c/α_s and $\Delta T_c/\Delta T_s$

粗さが大きいことから、X線回折法で測定した応力には残留応力が小さいと考えられる皮膜凸部の応力が含まれている⁽¹⁰⁾ためと考えられる。このことを考慮すれば推定値と測定値の間には比較的良好な相関があると見られ、さらに $C_{rs} \leq 1$ に対する $\sigma_{rs} \leq 0$ の対応も良いといえる。

以上は皮膜の熱膨張係数 $\alpha_c <$ 基材の熱膨張係数 α_s の場合であるが、逆の $\alpha_c > \alpha_s$ の場合、例えば Ni 皮膜と SUS400 基材のとき、 $\alpha_c/\alpha_s = 13.3/11.7^{(11)}$ 、溶射時の皮膜温度が仮に 500°C とすると、 $\Delta T_{co} = RT - 500 = -480^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T_s \leq (\alpha_c/\alpha_s) \times \Delta T_{co} = -546^\circ\text{C}$ 、 $T_s = -(\Delta T_s - RT) \geq 566^\circ\text{C}$ となる。すなわち、基材温度を $T_s \geq 566^\circ\text{C}$ にして溶射すれば、皮膜の溶射残留応力は $\sigma_{rs} \leq 0$ となる。いくつかの皮膜と基材の組合せによる C_{rs} を図 12 に示す。太い曲線上が $C_{rs} = 1$ 、 $\sigma_{rs} = 0$ である。図 12 から、皮膜と基材の組合せによって、皮膜残留ひずみの正負、大小および皮膜残留応力軽減のための基材の加熱温度などが予測される。

従来、 $\alpha_c > \alpha_s$ の場合には、皮膜残留応力は制御できず常に引張り⁽¹²⁾⁽¹³⁾であるというのが通説のようであるが、溶射後に力を受け持ち始める温度および皮膜物性などがさらに明確になれば、 α_c と α_s の大小にかかわらず、式(3)を用いた正負判別式によって溶射残留応力を評価し制御することができる可能性がある。

5. 結 論

80Ni20Cr/SUS304 溶射部材を用いて、部材の温度測定を行い、溶射冷却過程および加熱後の急冷過程の皮膜応力を有限要素法と簡易法によって求め比較検討するとともに、残留応力について X 線回折法による測定値との比較を行った。これらの結果をもとに、簡易法による皮膜応力正負判別式を求め、皮膜残留応力制御について検討し、以下の知見を得た。

(1) 大気中のプラズマ溶射では、溶着後の皮膜が基材と力を及ぼし合う皮膜温度は約 500°C と推測された。

(2) 簡易法 [式(1)] により推定した皮膜応力は、有限要素法による値と良く対応し、残留応力測定

値とも良い対応が見られた。また、簡易法は皮膜厚さが 1 mm (皮膜厚さ/基材半径 = 0.1) 程度までは十分適用できる。

(3) 皮膜の溶射残留応力 σ_{rs} は、応力正負判別式 $C_{rs} \leq 1$ によってその正負が、推定式 [式(2)] によりその大きさが予測され、溶射時の基材温度を変えることにより軽減あるいは $\sigma_{rs} \leq 0$ に制御できることが実験的に確認できた。このことにより、皮膜の溶射残留応力は、皮膜の熱膨張係数 α_c と基材の熱膨張係数 α_s の大小にかかわらず基材温度を変えることにより、 $\sigma_{rs} \leq 0$ に制御することができる可能性を示した。

文 献

- (1) 豊田政男, 異材接合体の熱応力と溶射皮膜の残留応力, 高温学会誌, **17**(1991), 346-353.
- (2) 竹内洋一郎・野田直剛・小森茂・入交裕・北川俊治, 各種特殊鋼およびアルミニウム合金の弾性係数の温度依存の実験式, 材料, **26**-282(1977), 210-214.
- (3) 谷昇・川野正和・石田毅・納富啓・井上好章, プラズマ溶射皮膜の残留応力評価, 日本材料学会第 26 回 X 線材料強度に関する討論会講演論文集, (1989-12), 59-71.
- (4) 谷昇・石田毅・川野正和, Ni-Cr 合金ならびにジルコニア溶射皮膜の弾性係数と線膨張係数の測定, 日本溶射協会第 56 回全国講演大会講演論文集, (1992-11), 101-106.
- (5) ASM Handbook Committee, *Metal Handbook*, 9th ed., 3 (1980), 34, ASM.
- (6) 日本機械学会編, 伝統工学資料, (1986), 318, 丸善.
- (7) Takeuti, S., Ito, M., and Takeda, K., Modelling of Residual Stress in Plasma-Sprayed Coatings: Effect of Substrate Temperature, *Surface and Coatings Technology*, **43-44**(1990), 426-434.
- (8) 納富啓・児玉克・小野豊明・井上好章・川野正和・谷昇, プラズマ溶射皮膜の残留応力測定に関する研究, 溶接学会論文集, **6**-3(1988), 341-347.
- (9) 伊藤義康・斉藤正弘・宮崎松生, 減圧プラズマ溶射による MCrAlY 合金皮膜のミクロ組織と残留応力, 機論, **61**-581, A(1995), 87-92.
- (10) 本山盛太郎・榎並豊一郎・堀沢寛・加藤紀久雄, X 線残留応力に及ぼす試料表面の影響, 材料, **12**-123(1963), 882-888.
- (11) 日本機械学会編, 機械工学便覧(改訂第 4 版), (1960), 5-6, 日本機械学会.
- (12) 黒田聖治, 溶射皮膜の急冷応力と残留応力発生機構, プラズマ応用技術研究会(第 II 期)研究成果集, 末踏科学技術研究会編, (1995), 47-52.
- (13) 伊藤義康, 機械特性に注目した遮熱コーティングの現状と展望(1), 機械の研究, **47**-11(1995), 1150-1154.